

# **Методы контроля и анализа веществ**

Металлургия черных металлов

Автор курса: доц. Моргунов С.О.

Кафедра электрометаллургии

# **Рекомендуемая литература (основная и дополнительная)**

- 1. Карпов Ю.А., Савостин А.П., Сальников В.Д. Аналитический контроль в металлургическом производстве. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006г. – 352с.
- 2. Золотов Ю.А., Фадеева В.И., Барбалат Ю.А., Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. М.: Выс.шк., 2004г – 412с.
- 3. Тикунова И.В., Дробницкая Н.В., Артеменко А.И. Справочное руководство по аналитической химии и физико-химическим методам анализа. М.: Изд. «Высшая школа», 2009г. – 413с.
- 4. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Выс. школа, 2007г – 444с
- 5. Хаханина Т.И., Никитина Н.Г. Аналитическая химия. М.: Издательство Юрайт, Высшее образование, 2010г – 278с.
- 6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). Книга 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. М.: Высшая школа, 2008г. – 615с.
- 7. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). Книга 2.Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. М.: Высшая школа, 2008г. – 559с.
- 8. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. Основы аналитической химии. Книга 1. Общие вопросы. Методы Разделения. М.: Высшая школа, 2004г. – 361с.
- 8. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. Основы аналитической химии. Книга 2. Методы химического анализа. М.: Высшая школа, 2004г. – 503с.

# История развития аналитической химии

- 14 век, Франция – отработан метод определения серебра и золота, основанный на плавлении в присутствии восстановителя и металла –растворителя (свинца).
- 17 век, Англия, - Роберт Бойль ввел термин «химический анализ». Использовал растительные экстракты (лакмус, фиалка) для определения кислотности и щелочности растворов. Определял состав осадков по форме кристалликов.
- 18 век . Открытие кислорода и водорода. (Дж. Пристли, К. Шееле, Дж. Блэк).
- Т. Бергман, провел различие между качественным и количественным анализом. Установил влияние углерода и фосфора на свойства железа.
- 19 век. А.Л. Лувуазье. Кислородная теория горения, закон сохранения веществ. Различие между элементами и соединениями.
- И.В. Рихтер – основание законов стехиометрии.
- В. Оствальд – теория химических взаимодействий. Основы электролитической диссоциации, учение о химическом равновесии.

# Методы аналитической химии

- **Химический состав вещества** - совокупность компонентов, из которых состоит вещество .
- Примечание - Под компонентом понимают химический элемент, химическое соединение, радикал, изотоп, функциональную группу, группу, класс веществ, обладающих разными свойствами и т.д.

В зависимости от цели различают

**качественный** и **количественный анализ**.

**Качественный анализ** - обнаружение (идентификация) компонентов анализируемого образца — атомов, ионов, молекул.

**Количественный анализ** - определение масс, концентраций (содержаний) или количественных соотношений компонентов анализируемого объекта.

# Методы аналитической химии

В зависимости от того, какие компоненты нужно обнаружить или определить, различают анализ **элементный**, **изотопный**, **молекулярный**, **фазовый**.

**Элементный** анализ служит для качественного обнаружения и количественного определения элементов Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, входящих в состав пробы анализируемого вещества, без учёта видов связи в нём или структуры

**Изотопный** состав контролируют, например, при разработке и получении некоторых специальных сплавов для атомной промышленности.

**Молекулярный анализ** проводят большей частью при газовом анализе или определении органических веществ.

**Фазовый анализ**, учитывающий химическое и структурное состояние элементов в пробе, проводят при определении неметаллических включений, интерметаллических и других дисперсных фаз в металлах, определении структурных составляющих в чёрных сплавах (мартенсит, аустенит), определении минералогического состава руд, концентратов, шлаков и т.д.

# Методы аналитической химии

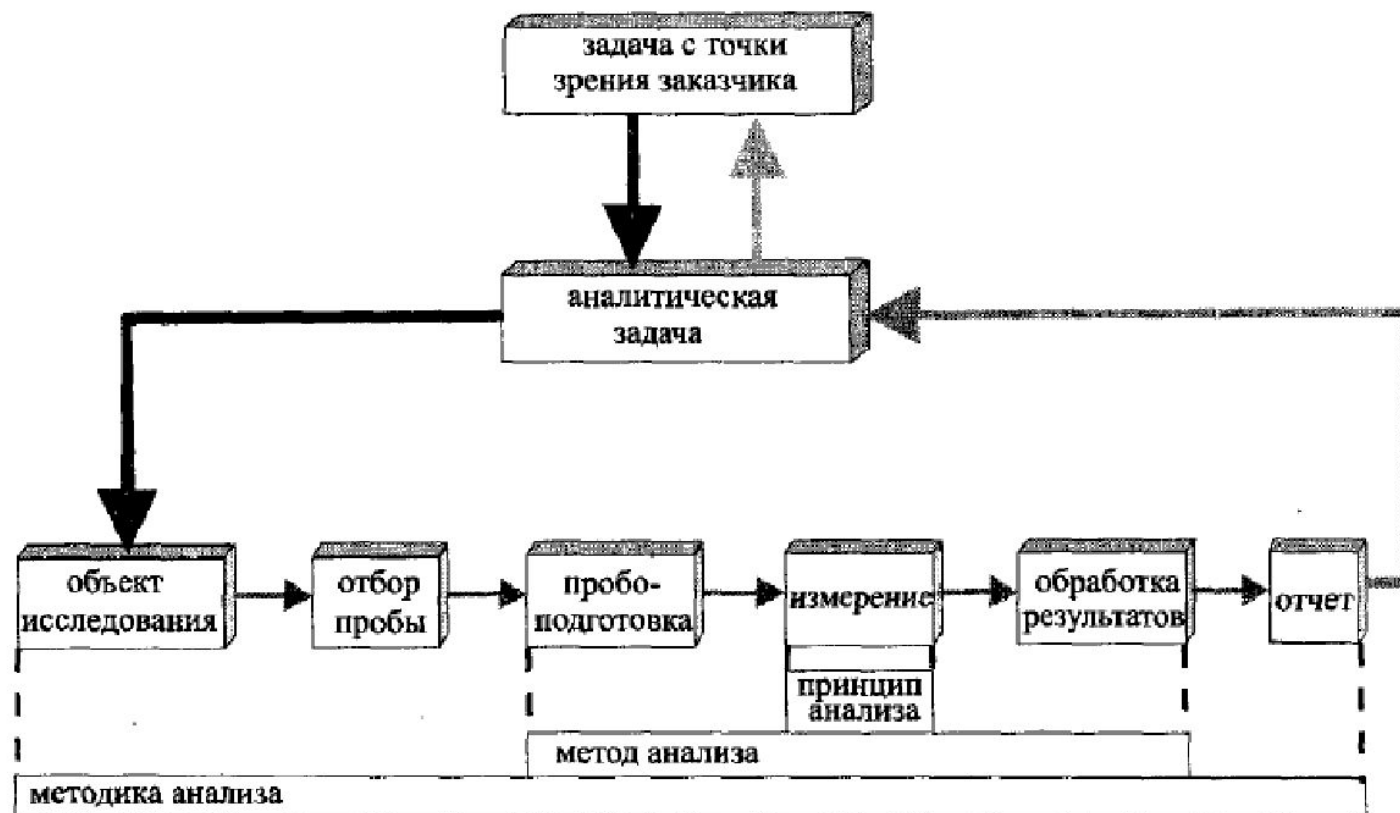
**Принцип анализа вещества**- физическое явление или эффект, положенный в основу метода анализа вещества .

**Метод анализа вещества** - способ получения информации о химическом составе вещества объекта аналитического контроля на основе одного или нескольких принципов анализа вещества

В настоящее время разработано несколько тысяч методов анализа. Наиболее общим образом их можно подразделить на *химические*, *физические* и *физико-химические*.

**Методика анализа вещества** -Документированная совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результата анализа вещества с установленными характеристиками погрешности или – для методик качественного анализа - установленной достоверностью.

# Методы аналитической химии



# Методы аналитической химии

- **Химические методы** основаны на проведении химических реакций между определяемым веществом и веществом-реагентом. Идентификация вещества в качественном анализе проводится по возможности протекания реакции с данным реагентом, а количественный анализ - по количеству вещества реагента, пошедшего на реакцию.
- **Физические методы** основаны на регистрации какого-либо физического параметра, связанного с наличием или количеством определяемого вещества в анализируемом объекте (спектральной характеристики, электродного потенциала, тока растворения и др.)
- **Физико-химические методы** являются комбинацией физических и химических методов. *Поскольку физические свойства удобнее всего измерять с помощью физических приборов, то физико-химический анализ проводят на различных приборах и называют приборным или инструментальным.*



# Методы аналитической химии

- **Аналитические признаки** – свойства анализируемого вещества, или продуктов его превращения, позволяющие судить о наличии в нем тех или иных компонентов.
- **Аналитическая реакция** – химическое превращение анализируемого вещества при действии аналитического реагента с образованием продуктов с заметными аналитическими признаками.

# Гравиметрия

- **Гравиметрический анализ** заключается в выделении вещества в чистом виде и его взвешивании.
- Это абсолютный (безэталонный) метод.
- Аналитический сигнал – масса.
  
- Этапы гравиметрического анализа:
  - - Осаждение соединения, содержащего определяемое вещество. Оно называется **осаждаемой формой**.
  - - Отделение осадка от надосадочной жидкости.
  - - Высушивание осадка от остатков жидкости или его термическое превращение в более подходящую форму для взвешивания – **гравиметрическую форму**.
  - - взвешивание гравиметрической формы.

Гравиметрический фактор с учетом числа молей а и b

$$F = \frac{a \text{ молекулярная масса определяемого вещества}}{b \text{ молекулярная масса гравиметрической формы}}$$

# Гравиметрия

- Требования к осаждаемой форме:
- - осадок должен быть практически нерастворим. Концентрация в растворе после осаждения не более  $10^{-6}$  М
- - осадок должен выделяться в форме, удобной для его отделения от раствора.
- Осадок должен содержать минимальное количество примесей

# Гравиметрия

- Требования к гравиметрической форме :
- - гравиметрическая форма должна быть стехиометрическим соединением известного состава.
- - соединение должно быть устойчивым.
- - значение гравиметрического фактора должно быть невелико.

| Определяемое вещество          | Гравиметрическая форма  | $F$                                  |
|--------------------------------|---|--------------------------------------|
| Cl                             | AgCl  | $M_{Cl}/M_{AgCl} = 0,2474$           |
| Ba                             | BaSO <sub>4</sub>   | $M_{Ba}/M_{BaSO_4} = 0,5884$         |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  | BaSO <sub>4</sub>   | $M_{SO_4^{2-}}/M_{BaSO_4} = 0,4116$  |
| S                              | BaSO <sub>4</sub>   | $M_S/M_{BaSO_4} = 0,1374$            |
| Fe                             | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | $2M_{Fe}/M_{Fe_2O_3} = 0,6994$       |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | $2M_{Fe_3O_4}/3M_{Fe_2O_3} = 0,9666$ |
| Mg                             | Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   | $2M_{Mg}/M_{Mg_2P_2O_7} = 0,2184$    |
| MgO                            | Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   | $2M_{MgO}/M_{Mg_2P_2O_7} = 0,3622$   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   | $M_{P_2O_5}/M_{Mg_2P_2O_7} = 0,6378$ |
| Ni                             | NiC <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub><br>(диметилглиоксимат<br>никеля, Ni(Dm) <sub>2</sub> ) | $M_{Ni}/M_{Ni(Dm)_2} = 0,2032$       |

# Гравиметрия

- Источники загрязнения осадков
- 1. При **совместном осаждении** разных ионов (например, гидроксид железа (III) и алюминия)
- 2. При **последующем осаждении**, когда примесные ионы осаждаются спустя некоторое время на частицах определяемого осадка.
- 3. **Соосаждение** – загрязнение осадка веществами, которые при условиях осаждения должны были оставаться в растворе. Причиной этого могут быть *адсорбция* и *абсорбция*.
- **Адсорбция** зависит от общей площади поверхности осадка, концентрации загрязняющих веществ в растворе, температуры.

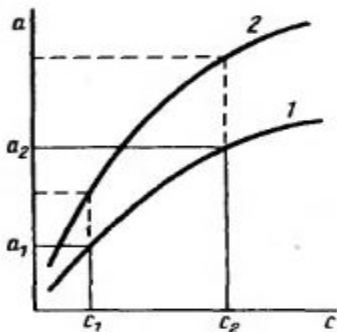


Рис. 9.6. Изотермы адсорбции при 80 °С (кривая 1) и 20 °С (кривая 2)

# Гравиметрия

- **Окклюзия** – захват посторонних ионов в процессе образования осадка.
- Количество и вид загрязняющих веществ зависят от скорости формирования осадка, порядка сливания растворов. Это основной источник загрязнения осадков.
- **Образование твердых растворов** (изоморфизм) – замещение в кристаллической решетке осадка ионов определяемого элемента примесными ионами
- Например, изоморфно могут осаждаться ионы **Zn<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>**

# Гравиметрия

- Примеры неорганических осадителей

| Осадитель  | Определяемое вещество                             | Осаждаемая форма  | Гравиметрическая форма            |
|--|---|---|-----------------------------------|
| $\text{NH}_3$ (водн.)                              | Al(III), Fe(III),<br>Sc(III), Sn(IV)              | $\text{M}_n\text{O}_m \cdot x\text{H}_2\text{O}$              | $\text{M}_n\text{O}_m$            |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$                            | Ba(II), Pb(II),<br>Sr(II)                         | $\text{MSO}_4$  | $\text{MSO}_4$                    |
| HCl  | Ag(I)   | AgCl  | AgCl                              |
| $\text{HNO}_3$                                     | Sn(IV)  | $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$                      | $\text{SnO}_2$                    |
| $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$              | Ca(II), Th(IV)                                    | $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$             | CaO                               |
|  |   | $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{ThO}_2$                    |
| $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$                      | Mg(II), Zn(II),<br>Mn(II), Cd(II),<br><br>Bi(III) | $\text{MNH}_4\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$           | $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$  |
| $\text{BaCl}_2$                                    | $\text{SO}_4^{2-}$                                | $\text{BaSO}_4$   | $\text{BaSO}_4$                   |
| $\text{MgCl}_2(\text{NH}_3, \text{NH}_4\text{Cl})$ | $\text{PO}_4^{3-}$                                | $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$          | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |

# Гравиметрия

- **Методы отгонки**
- В этих методах часть анализируемого объекта должна быть летучей или превращаться в летучую в процессе химической реакции.
- Прямые методы- измеряют массу летучего соединения.
- Косвенные – измеряют массу остатка (например, измерение влажности материалов)



# Титриметрические методы

- Титрование – процесс прибавления небольшими порциями стандартного раствора реагента, называемого **титрантом**, к анализируемому раствору до момента, когда титрант и анализируемое вещество провзаимодействуют в эквивалентных количествах.
- *Эквивалент кислоты или основания* – условная частица вещества, высвобождающая один ион водорода или соединяется с ним.
- *Эквивалент окислителя или восстановителя* - условная частица вещества, присоединяющая или отдающая один электрон.
- Вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных количествах
- $n_1 = n_2$
- **или**  $c_1 V_1 = c_2 V_2$  где  $c$  – молярная концентрация эквивалента  
 $V$  - объем раствора вещества.

## Титриметрические методы

- Масса вещества определяется с учетом его молекулярной массы

$$m_2 = c_2 M V_0 \cdot 10^{-3}.$$

- Реакция заканчивается при достижении точки стехиометричности или точки эквивалентности (ТЭ)

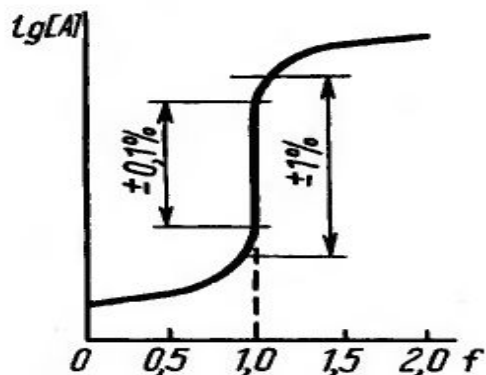
# Титриметрические методы

- Классификация титриметрических методов

| Метод титрования, тип реакции   | Подгруппы методов   | Вещества, применяемые для приготовления титрантов   |
|---|---|---|
| <p>Кислотно-основное<br/> <math>\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}</math></p> <p>Окислительно-восстановительное<br/> <math>a\text{Ox}_1 + b\text{Red}_2 = a\text{Red}_1 + b\text{Ox}_2</math></p> | <p>Ацидиметрия (<math>\text{H}_3\text{O}^+</math>)</p> <p>Алкалиметрия (<math>\text{OH}^-</math>)</p> <p>Перманганатометрия</p> <p>Иодометрия</p> <p>Дихроматометрия</p> <p>Броматометрия</p> <p>Иодатометрия</p> <p>Цериметрия</p> <p>Ванадатометрия</p> <p>Титанометрия</p> <p>Хромометрия</p> <p>Аскорбинометрия</p> | <p>HCl</p> <p>NaOH, <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math></p> <p><math>\text{KMnO}_4</math></p> <p><math>\text{I}_2</math></p> <p><math>\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7</math></p> <p><math>\text{KBrO}_3</math></p> <p><math>\text{KIO}_3</math></p> <p><math>\text{Ce}(\text{SO}_4)_2</math></p> <p><math>\text{NH}_4\text{VO}_3</math></p> <p><math>\text{TiCl}_3</math></p> <p><math>\text{CrCl}_2</math></p>  <p><math>\text{Hg}(\text{NO}_3)_2</math></p> <p>ЭДТА</p> <p><math>\text{AgNO}_3</math></p> <p><math>\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2</math></p> |
| <p>Комплексометрическое<br/> <math>\text{M} + \text{L} = \text{ML}</math></p> <p>Осадительное<br/> <math>\text{M} + \text{X} = \text{MX} \downarrow (\text{тв.})</math></p>   | <p>Меркуриметрия</p> <p>Комплексонометрия</p> <p>Аргентометрия</p> <p>Меркурометрия</p>   |   |

# Титриметрические методы

- Кривые титрования



По оси абсцисс обычно откладывают объем добавленного титранта  $V_T$  или степень оттитрованности  $f$ , т. е. отношение количества оттитрованного в данный момент вещества  $n_T$  к исходному количеству  $n_0$ . Поскольку  $c_T V_T = n_T$  и  $n_0 = c_0 V_0 = c_T V_{TЭ}$ , получаем

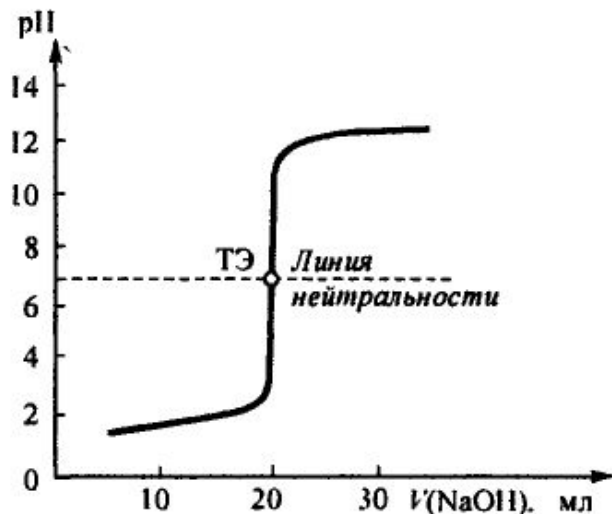
$$f = \frac{n_T}{n_0} = \frac{c_T V_T}{c_0 V_0} = \frac{c_T V_T}{c_T V_{TЭ}} = \frac{V_T}{V_{TЭ}},$$

а при  $c_0 = c_T$

$$f = \frac{V_T}{V_0},$$

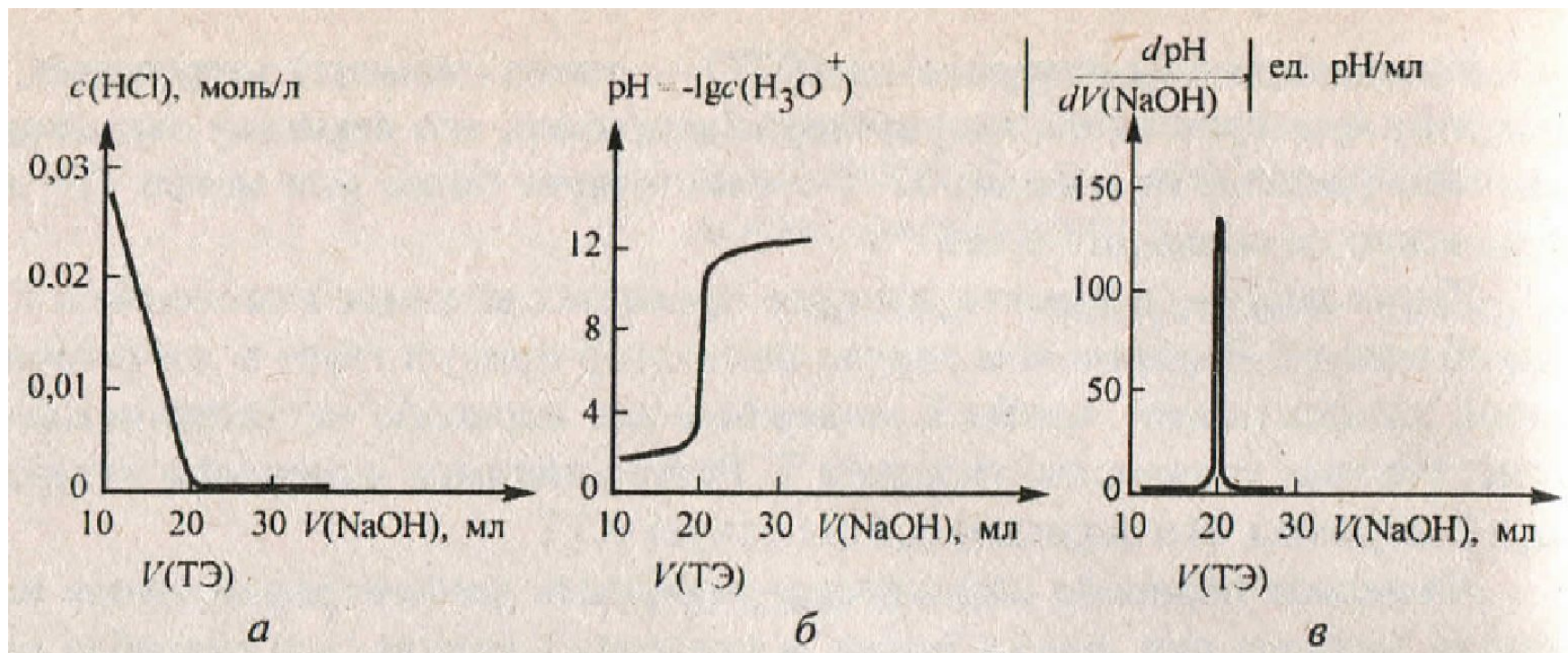
где  $V_T$  — объем титранта, добавленный к данному моменту титрования;  $V_0$  — исходный объем титруемого вещества;  $V_{TЭ}$  — объем титранта, добавленный к моменту эквивалентности;  $c_0$  и  $c_T$  — молярные концентрации эквивалентов (или нормальные концентрации) титруемого вещества и титранта.

Степень оттитрованности иногда выражается в процентах. Очевидно, что до ТЭ  $f < 1$  ( $< 100\%$ ), за ТЭ  $f > 1$  ( $> 100\%$ ), в ТЭ  $f = 1$  ( $100\%$ ).



# Титриметрические методы

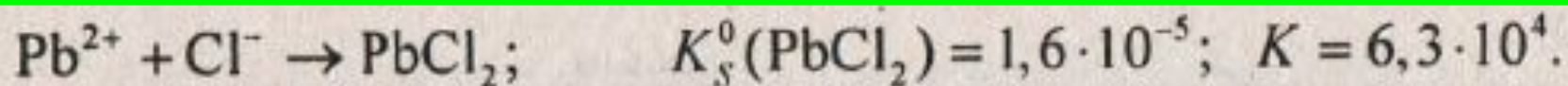
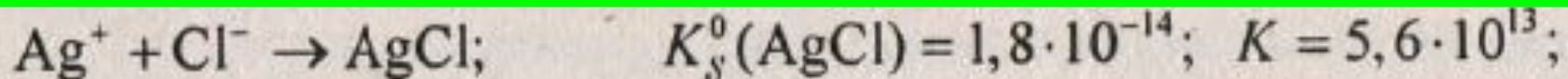
- Кривые титрования



*a* — линейная кривая титрования; *б* — логарифмическая кривая титрования; *в* — дифференциальная кривая титрования

# Титриметрические методы

- Реакция титрования должна отвечать требованиям:
  1. Быть строго стехиометрической
  2. Протекать быстро
  3. Иметь большую константу равновесия
  4. Должен существовать способ фиксирования точки эквивалентности



- Экспериментально конец титрования определяют по изменению цвета индикатора или физико-химического свойства раствора. Эта точка называется конечной точкой титрования (КТТ)

# Титриметрические методы

- Требования к стандартным веществам:
- 1. Состав соединения должен соответствовать химической формуле.
- 2. Вещество должно быть устойчивым при комнатной температуре.
- 3. Вещество, по возможности, должно иметь большую молекулярную массу для уменьшения погрешности взвешивания.

# Титриметрические методы

- Способы выражения концентрации в титриметрическом анализе.
- **Молярная концентрация  $c(A)$**  — количество растворенного вещества  $A$  в молях, содержащееся в одном литре раствора

$$c(A) = \frac{n(A)}{V(A)} = \frac{m(A)}{M(A)V(A)}$$

- $n(A)$  – количество растворенного вещества  $A$ , моль
- $V(A)$  – объем раствора, л
- $m(A)$  – масса растворенного вещества  $A$ , г
- $M(A)$  – молярная масса растворенного вещества  $A$ , г/моль
- **Молярная концентрация эквивалента  $c(1/z A)$** , или **нормальность** (старое название), — количество растворенного вещества  $A$  в молях, соответствующее эквиваленту  $A$ , содержащееся в одном литре раствора

$$c(1/z A) = \frac{n(1/z A)}{V(A)} = \frac{m(A)}{M(1/z A)V(A)}$$

- $1/z$  – фактор эквивалентности
- $n(1/z A)$  — количество вещества, равное эквиваленту  $A$  в растворе, моль;
- $M(1/z A)$  — молярная масса эквивалента растворенного вещества  $A$ , г/моль.



# Титриметрические методы

- Способы выражения концентрации в титриметрическом анализе.
- **Титр T(A)** растворенного вещества А — это масса растворенного вещества А, содержащаяся в одном миллилитре раствора.
- Иногда обозначается  $t(A)$
- $T(A) = m(A)/V(A) = c(1/zA)M(1/zA)/1000$
- **Титр раствора по определяемому веществу X**, или титриметрический фактор пересчета  $t(T/X)$  – масса титруемого вещества X, взаимодействующая с одним миллилитром титранта T

$$t(t/X) = \frac{T(T)M(1/z X)}{M(1/z T)} = \frac{c(1/z T)M(1/z X)}{1000}$$

# Титриметрические методы

Виды титрования:

**Прямое титрование** – определяемое вещество непосредственно титруется стандартным раствором.

$$\begin{aligned}n(\frac{1}{2} X) &= n(\frac{1}{2} T), \\c(\frac{1}{2} X)V(X) &= c(\frac{1}{2} T)V(T), \\c(\frac{1}{2} X) &= c(\frac{1}{2} T)V(T)/V(X), \quad T(X) = c(\frac{1}{2} X)M(\frac{1}{2} X)/1000, \\m(X) &= c(\frac{1}{2} X)M(\frac{1}{2} X)V_{\kappa} = T(X)V_{\kappa}',\end{aligned}$$

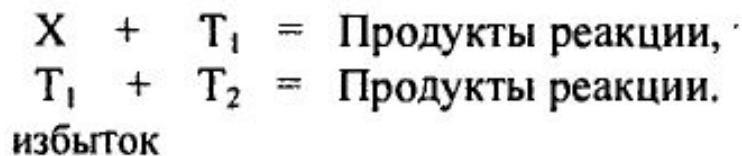
где все обозначения соответствуют принятым ранее, причем объем мерной колбы  $V_{\kappa}$  измеряется в литрах, а объем той же мерной колбы  $V_{\kappa}'$  — в миллилитрах:  $V_{\kappa}' = 1000V_{\kappa}$ .

# Титриметрические методы

Виды титрования:

**Обратное титрование** – титрование непрореагировавшего вещества, которое добавлено в избытке к анализируемому раствору в виде стандартного раствора.

Схема обратного титрования:



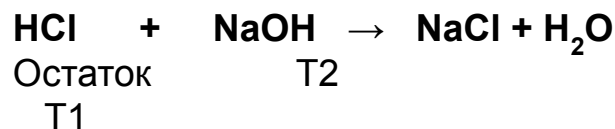
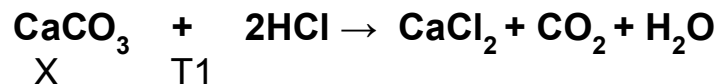
$$n(\frac{1}{2} T_1) = n(\frac{1}{2} X) + n(\frac{1}{2} T_2),$$

$$c(\frac{1}{2} T_1)V(T_1) = c(\frac{1}{2} X)V(X) + c(\frac{1}{2} T_2)V(T_2),$$

$$c(\frac{1}{2} X) = [c(\frac{1}{2} T_1)V(T_1) - c(\frac{1}{2} T_2)V(T_2)]/V(X).$$

Пример:

Определение кальция в карбонате кальция методом обратного титрования



$$n(\text{HCl}) = n(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}) + n(\text{NaOH}),$$

$$n(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}) = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH}),$$

$$n(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}) = c(\text{HCl})V(\text{HCl}) - c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}).$$

# Титриметрические методы

- Виды титрования
- **Косвенное титрование (заместительное титрование)** – титрование, при котором определяемое вещество не реагирует с титрантом, а определяется косвенно в ходе стехиометрической реакции с образованием вещества, которое реагирует с титрантом.



Образовавшийся заместитель В оттитровывают стандартным раствором титранта Т:



$$n(\frac{1}{2} X) = n(\frac{1}{2} B) = n(\frac{1}{2} T),$$

$$c(\frac{1}{2} X)V(X) = c(\frac{1}{2} T)V(T),$$

$$c(\frac{1}{2} X) = c(\frac{1}{2} T)V(T)/V(X), \quad T(X) = c(\frac{1}{2} X)M(\frac{1}{2} X)/1000,$$

$$m(X) = c(\frac{1}{2} X)M(\frac{1}{2} X)V_k = T(X)V_k',$$

# Титриметрические методы

- Виды титрования
- **Пример косвенного титрования.**
- Определение нитратов
- 1)  $\text{NaNO}_3 + 4\text{Zn} + 7\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + 4 \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$   
X B
- 2)  $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$   
B T D
- 3)  $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

$$n(\text{NaNO}_3) = n(\text{NH}_3),$$

$$n(\text{HCl}) = n(\text{NH}_3) + n(\text{NaOH}),$$

$$n(\text{HCl}) = n(\text{NaNO}_3) + n(\text{NaOH}),$$

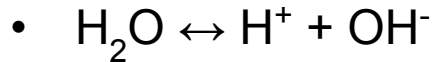
$$n(\text{NaNO}_3) = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH}),$$

$$c(\text{NaNO}_3)V(\text{NaNO}_3) = c(\text{HCl})V(\text{HCl}) - c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}),$$

$$c(\text{NaNO}_3) = [c(\text{HCl})V(\text{HCl}) - c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})]/V(\text{NaOH}).$$

# Титриметрические методы

- **. Кислотно-основное титрование**



- $K = [H^+] \cdot [OH^-] / [H_2O]$

- К для воды  $1,8 \cdot 10^{-16}$  при 25 °С (справочная величина).

- Из-за малой степени диссоциации воды концентрацию недиссоциированной воды принимаем равной ее количеству. В 1 литре воды  $1000/18 = 55,6$  моль

- $1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 \text{ моль/л} = [H^+] \cdot [OH^-]$

- $10^{-14} = [H^+] \cdot [OH^-]$

- $pH = -\lg[H^+]$

- 

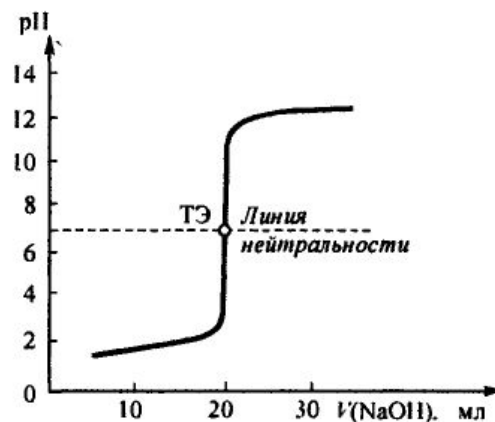
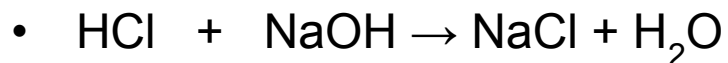
- $pOH = -\lg[OH^-]$

- $pH + pOH = 14$

- В зависимости от pH растворы делят на нейтральные, кислые и щелочные. При pH=7 раствор нейтральный, при pH<7 - кислый, при pH>7 - щелочной.

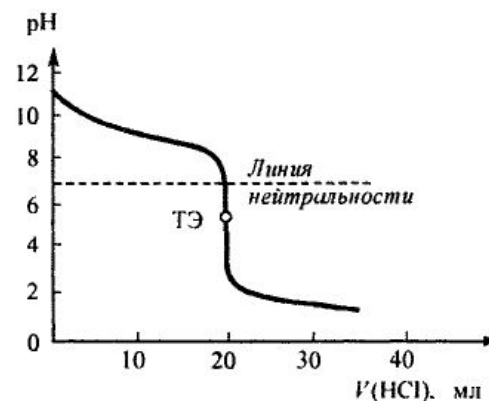
# Титриметрические методы

- В водных растворах кислотно-основное титрование – это реакция нейтрализации:
- $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$
- В зависимости от титранта метод кислотно-основного титрования подразделяют на **ацидиметрию**, если титрантом является раствор кислоты, **и алкалиметрию**, если титрантом является раствор основания.
- При титровании **сильной** кислоты **сильным** основанием в точке эквивалентности среда раствора нейтральная.

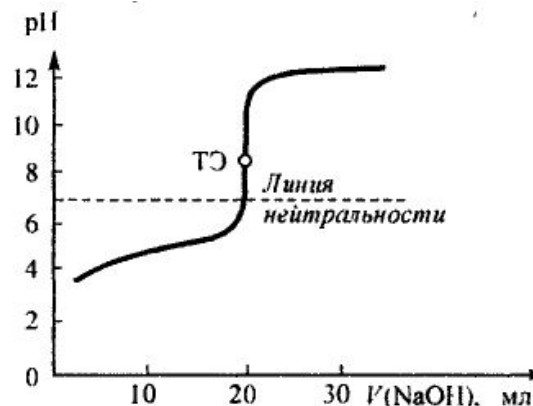
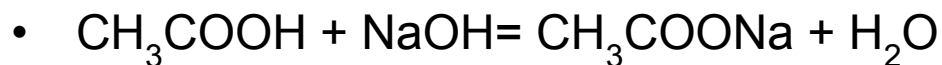


# Титриметрические методы

- При титровании **слабого** основания **сильной** кислотой в ТЭ среда слабокислая.



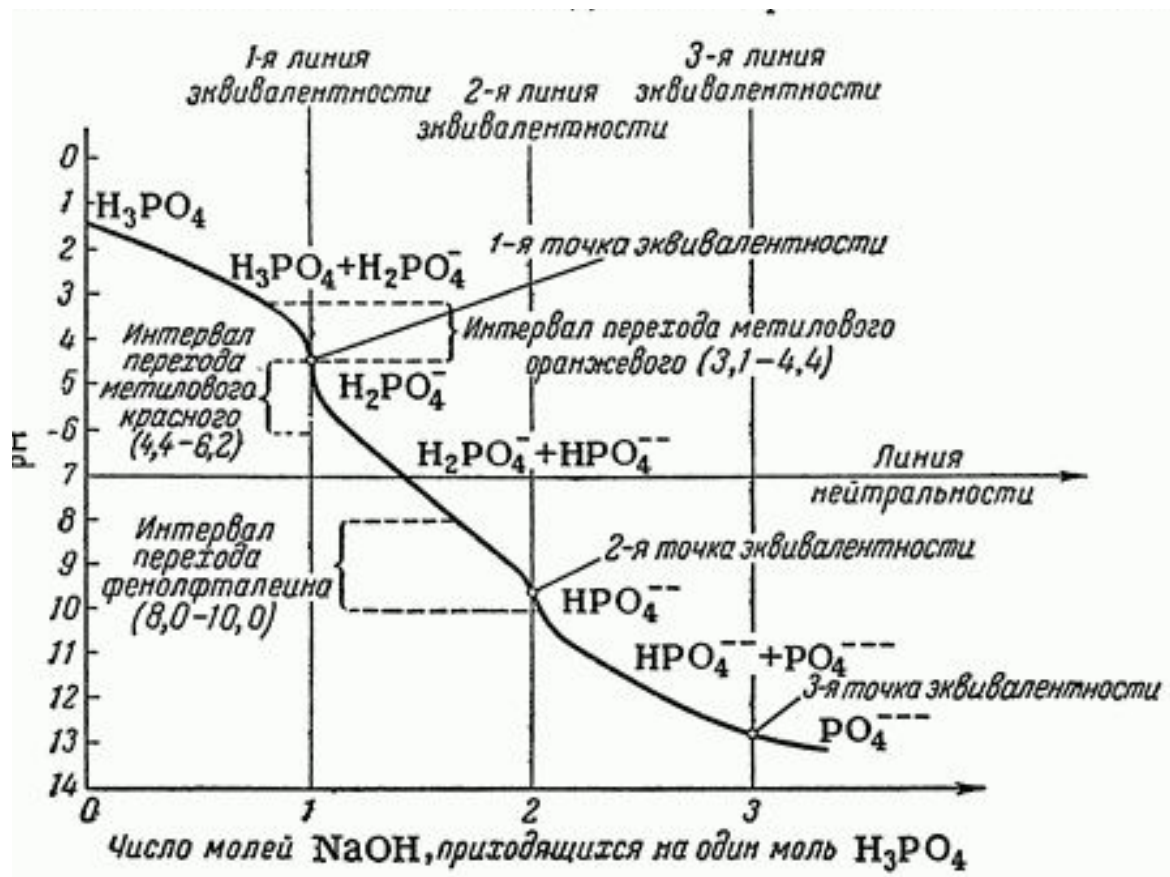
- При титровании **слабой** кислоты **сильным** основанием среда слабощелочная





# Титриметрические методы

- Титрование многоосновных кислот



Константы  
электролитической  
диссоциации

$$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-2}$$

$$K_2 = 2,0 \cdot 10^{-7}$$

$$K_3 = 3,6 \cdot 10^{-13}$$

# Титриметрические методы

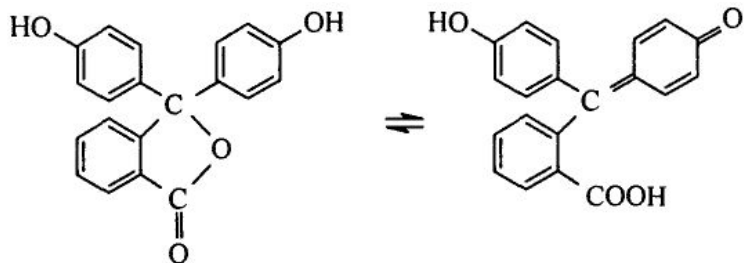
- Индикаторами называются вещества, изменяющие свою окраску в зависимости от pH среды. По своей химической природе индикаторы представляют собой слабые кислоты  $\text{HInd}$  или слабые основания  $\text{IndOH}$ , у которых молекулярная и ионная формы имеют различную окраску (**ионная теория кислотно-основных** индикаторов)
- Индикаторы кислотно-основного титрования должны отвечать требованиям.
  - 1) Окраска индикатора должна быть интенсивной и различаться в кислой и щелочной среде.
  - 2) Изменение окраски должно быть быстрым, четким и обратимым.
  - 3) Окраска индикатора должна меняться в узком интервале изменения pH раствора.
  - 4) Индикатор должен быть чувствительным и менять свою окраску в присутствии минимального избытка кислоты или щелочи.
  - 5) Индикатор должен быть стабильным, не разлагаться в водном растворе и на воздухе.

# Титриметрические методы

- **Хромофорная терия кислотно-основных** индикаторов:
- наличие окраски кислотно-основных индикаторов, являющихся органическими соединениями, обусловлено присутствием в молекулах индикаторов хромофорных групп, или хромофоров.
- В роли хромофорных групп могут выступать группировки
- $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $=\text{C}=\text{S}$ ,  $-\text{N}=\text{O}$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$



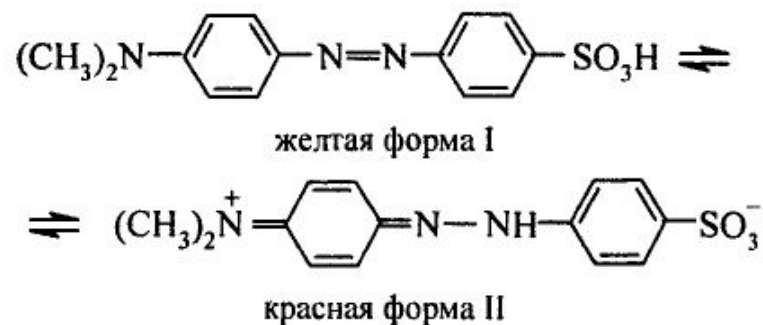
фенолфталеин



бесцветная форма I

красно-фиолетовая форма II

метилловый оранжевый



желтая форма I

красная форма II

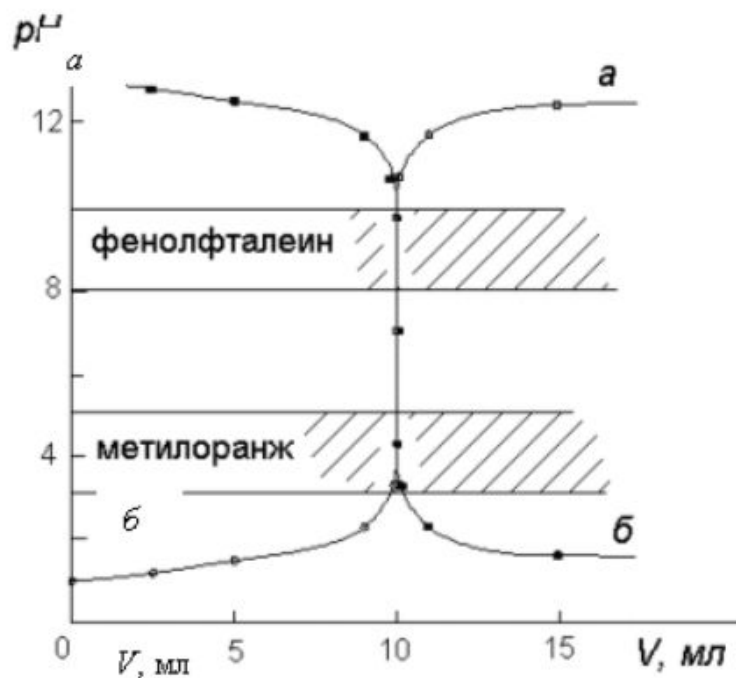
# Титриметрические методы

- **ВЫБОР ИНДИКАТОРА ПО ПРОДУКТАМ РЕАКЦИИ**

- 
- В случае экспрессного анализа, когда нет возможности провести титрование стандартного образца и построить кривую титрования, чтобы максимально точно подобрать индикатор, его выбирают по продуктам реакции. Это более быстрый, но менее точный способ выбора индикатора.
- $$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$
- 
- Продуктами данной реакции являются вода (pH = 7) и гидролизующаяся соль сильного основания и слабой кислоты, гидролиз которой идет по аниону. Следовательно, в точке эквивалентности pH > 7.
- Значит, в данном случае подойдет индикатор, интервал перехода окраски которого лежит в щелочной среде (например, фенолфталеин).

# Титриметрические методы

- ВЫБОР ИНДИКАТОРА ПО КРИВОЙ ТИТРОВАНИЯ



Кривые титрования:

*a* - кривая титрования 10,0 мл 0,1 М HCl раствором 0,1 М NaOH;

*б* - кривая титрования 10,0 мл 0,1 М NaOH раствором 0,1 М HCl

# Титриметрические методы

## Кислотно-основные индикаторы

| Индикатор    | Кислая среда/щелочная среда | ΔpH       | pT  |
|--------------|-----------------------------|-----------|-----|
| фенолфталеин | бесцветный/малиновый        | 8,0-10,0  | 9,0 |
| метилоранж   | красный/желтый              | 3,0 - 4,4 | 4,0 |
| лакмус       | красный/синий               | 5,0 - 8,0 | 7,0 |

| Титрование                                       | Точка эквивалентности | Индикатор                               |
|--|-----------------------|---|
| сильного основания сильной кислотой или наоборот | в нейтральной среде   | фенолфталеин или любой другой индикатор |
| слабого основания сильной кислотой               | в кислой среде        | метилоранж                              |
| слабой кислоты сильным основанием                | в щелочной среде      | фенолфталеин                            |

## Титриметрические методы

| Индикатор              | Область перехода рН | $pK_a$<br>( $I = 0$ ) | Изменение окраски    |
|------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|
| Метилловый фиолетовый  | 0—1,8               | —                     | Желтая — фиолетовая  |
| Тимоловый синий        | 1,2—2,8             | 1,65                  | Красная — желтая     |
| Метилловый оранжевый   | 3,1—4,4             | 3,36                  | Красная — желтая     |
| Бромкрезоловый зеленый | 3,9—5,4             | 4,90                  | Желтая — синяя       |
| Метилловый красный     | 4,4—6,2             | 5,00                  | Красная — желтая     |
| Бромтимоловый синий    | 6,0—7,6             | 7,3                   | Желтая — синяя       |
| Феноловый красный      | 6,4—8,2             | 8,00                  | Желтая — красная     |
| Тимоловый синий        | 8,0—9,6             | 9,20                  | Желтая — синяя       |
| Фенолфталеин           | 8,2—9,8             | 9,53                  | Бесцветная — красная |
| Тимолфталеин           | 9,3—10,5            | 9,6                   | Бесцветная — синяя   |
| Ализариновый желтый    | 9,7—10,8            | —                     | Желтая — красная     |

# Титриметрические методы

- Комплексометрическое титрование
- Комплексометрическое титрование основано на взаимодействии ионов металлов с полиаминкарбоновыми кислотами. Наиболее часто используется двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА)
- КТТ определяется как визуально, так и инструментально.
- Визуально – с применением металлоиндикаторов
- 

| Ион              | Индикатор                  | pH <sub>тит</sub> | Изменение окраски          |
|------------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|
| Mg <sup>2+</sup> | Ксиленоловый оранжевый     | 10                | Фиолетовая — серая         |
|                  | Метилтимоловый синий       | 11,5—12,5         | Синяя — серая              |
|                  | Эриохромовый черный Т      | 8—10              | Винно-красная — синяя      |
| Ca <sup>2+</sup> | Арсеназо I                 | 10                | Фиолетовая — оранжевая     |
|                  | Крезолфталексон            | 10—11             | Пурпурная — розовая        |
|                  | Мурексид                   | 12—13             | Красная — сине-фиолетовая  |
| Cu <sup>2+</sup> | 1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол  | 3                 | Фиолетовая — желтая        |
|                  | Пирокатехиновый фиолетовый | 5,5—6,5           | Синяя — желтая             |
|                  | Эриохромцианин R           | 10                | Фиолетовая — желтая        |
| Fe <sup>3+</sup> | Ксиленоловый оранжевый     | 1—2               | Красно-фиолетовая — желтая |
|                  | Пирокатехиновый фиолетовый | 2—3               | Синяя — желтая             |
|                  | Сульфосалициловая кислота  | 1,5—3             | Фиолетовая — желтая        |
|                  | Тайрон                     | 2—3               | Синяя — желтая             |



# Титриметрические методы

- **Окислительно-восстановительное титрование**

• **В основе метода лежит изменение потенциала окислительно-восстановительной системы при изменении соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм в процессе титрования.**

- **Способы обнаружения конца титрования**
- - исчезновение или появление окраски титранта или определяемого вещества
- - использование окислительно-восстановительных или специфических индикаторов.
- -инструментальные методы (электрических измерение потенциалов)

# Титриметрические методы

## • Окислительно-восстановительное титрование

| Метод (титрант)  | Первичное стандартное вещество  | Реакция   | Эквивалент  | Индикатор  |
|--|---|---|---|--|
| Перманганатометрия (KMnO <sub>4</sub> )  | Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | $MnO_4^- + 5e + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$               | 1/5 KMnO <sub>4</sub>   | KMnO <sub>4</sub>  |
|  | K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>  | $C_2O_4^{2-} - 2e = 2CO_2$                            | 1/2 Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                     |  |
|  | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | $Fe(CN)_6^{4-} - e = Fe(CN)_6^{3-}$                   | K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>  |  |
|  | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O (соль Мора) | $H_3AsO_3 - 2e + H_2O = H_2AsO_4^- + 3H^+$            | 1/4 As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |  |
|  | Fe(Fe + 2HCl = FeCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> )   | $Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$                               | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O |  |
| Иодометрия (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O) | I <sub>2</sub>  | $Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$                               | Fe  | Крахмал  |
|  | K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   | $2S_2O_3^{2-} - 2e = S_4O_6^{2-}$                     | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |  |
|  | KIO <sub>3</sub>  | $I_2 + 2e = 2I^-$                                     | 1/2 I <sub>2</sub>  |  |
|  | KBrO <sub>3</sub>   | $Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O$        | 1/6 K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                     |  |
|  | K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>  | $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O (3I_2 = IO_3^-)$ | 1/6 KIO <sub>3</sub>  |  |
|  |   | $BrO_3^- + 6e + 6H^+ = Br^- + 3H_2O$                  | 1/6 KBrO <sub>3</sub>   |  |
| Дихроматометрия (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )               |   | $Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$                   | K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>  | Дифениламин и другие редокс-индикаторы   |
| Броматометрия (KBrO <sub>3</sub> )   |   | $Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O$        | 1/6 K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                     |  |
|  |   | $BrO_3^- + 6e + 6H^+ = Br^- + 3H_2O$                  | 1/6 KBrO <sub>3</sub>   |  |
| Цериметрия (CeO <sub>2</sub> )   | Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | $Ce(IV) + e = Ce(III)$                                | Ce(IV)  | Метиловый оранжевый, нейтральный красный, хинолиновый желтый и др. Комплекс Fe(II) с 1,10-фенантролином (ферроин) и производными 1,10-фенантролина |
|  | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | $C_2O_4^{2-} - 2e = 2CO_2$                            | 1/2 Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                     |  |
|  |   | $H_3AsO_3 - 2e + H_2O = H_2AsO_4^- + 3H^+$            | 1/4 As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |  |